

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 09-320599

(43)Date of publication of application : 12.12.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 08-158983

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 30.05.1996

(72)Inventor : INOUE TOMOHIRO  
OSAWA TOSHIYUKI**(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a battery with high capacity by containing a specified element in a negative electrode carbon material.**SOLUTION:** In this battery, at least one element selected from the group consisting of beryllium, boron, aluminum and silicate. A battery with high capacity can be thus provided. As the content of the element group, 5-20wt.% is preferred to hold the battery capacity. The average particle size of the carbon material is preferably 3-20 $\mu$ m from the viewpoint of satisfactory charge and discharge efficiency and uniform coating film. The carbon material obtained by baking a coke within the above particle size range is particularly effective.**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-320599

(43) 公開日 平成9年(1997)12月12日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/58			H 0 1 M 4/58	
4/02			4/02	D
10/40			10/40	A
				Z

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平8-158983	(71) 出願人	000006747 株式会社リコー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
(22) 出願日	平成8年(1996)5月30日	(72) 発明者	井上 智博 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(72) 発明者	大澤 利幸 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式 会社リコー内
		(74) 代理人	弁理士 友松 英爾 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量な非水電解質二次電池の提供。

【解決手段】 正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、前記負極用炭素材料が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を含有したものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極、非水電解液を含有する電解質層、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を用いた負極から少なくとも構成される非水電解質二次電池において、前記負極用炭素材料が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を含有したものであることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素の含有量が5～20重量%である請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 負極が、2種類以上の炭素材料からなり、そのうち少なくとも1種類が、ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を含有するものである請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 炭素材料の平均粒径が、3～20 $\mu\text{m}$ である請求項1、2または3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 炭素材料が、コークスを焼成してなる焼成体である請求項1、2、3または4記載の非水電解質二次電池。

【請求項6】 電解質層が、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ および $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ よりなる群から選ばれた少なくとも1種類のスルホン酸塩を含有するものである請求項1、2、3、4または5記載の非水電解質二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【技術分野】本発明は、非水電解質二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】近年の電子機器の小型化、薄型化、軽量化の進歩は目ざましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電子スチールカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、さらには従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて新しいメモリーメディアであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、薄型化、軽量化の波の中で、これらの電力をささえる二次電池にも高性能化が要求されてきている。このような要望の中、鉛蓄電池やニッカド電池に関わる高エネルギー密度電池としてリチウム二次電池の開発が急速にすすめられてきた。リチウム二次電池の正極活物質としては、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NbS}_2$ 、 $\text{ZrS}_2$ 、 $\text{MnO}_2$ などの遷移金属酸化物、あるいは遷移金属カルコゲン化合物があり、無機材料を活物質とした例が数多く研究されてきた。さらに、導電性高分子と無機活物質の複合体電極も提案されてきた(特開昭63-102162)。また、負極活物質と

しては、リチウム金属を電極として用いると、高起電力が得られ、軽量で高密度化しやすいが、充放電によって、デンドライトを生成し、これが電解液を分解するなどの悪影響を与え、さらに、このデンドライトが成長すると正極に達し、電池内短絡を起こすという問題点があった。そこで、リチウム合金を負極として用いると、このような問題は緩和されるが、二次電池として満足できるような容量が得られなかった。このため、負極活物質として、リチウムを吸蔵放出でき、安全性の高い炭素材料を用いることが提案され、今日まで多くの研究がなされてきた。たとえば、特開平2-66856に負極活物質として、フルフルリル樹脂を1100℃で燃焼した導電性炭素材料を用いることが提案されている。また、特開昭61-277515には、芳香族ポリイミドを不活性雰囲気下で2000℃以上の温度で熱処理して得られる導電性炭素材料を負極活物質に用いることが開示され、さらに、特開平4-115457には易黒鉛性球状炭素を黒鉛化したものを負極活物質に用いることが開示されている。さらに、特開昭61-77275ではフェノール系高分子を熱処理したポリアセン構造の絶縁性、あるいは半導体性の炭素材料を電極に用いた二次電池が開示されている。しかし、これらの炭素材料を用いた負極は、リチウム金属を用いた場合よりも、安全性は確かに向上したが、容量に関しては、いまだ満足できるレベルには至っていない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高容量な非水電解質二次電池を提供することである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために種々検討した結果、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極に用いた非水電解質二次電池において、負極が炭素質材料にベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた少なくとも1種類の元素を含有させることによって、高容量な非水電解質二次電池が得られることを見出し、本発明を完成した。前記負極用炭素材料の平均粒径が3 $\mu\text{m}$ 未満では充放電効率が低く、逆に20 $\mu\text{m}$ を越えると均一な塗膜が得られないので、前記平均粒径は3～20 $\mu\text{m}$ が好ましく、特にこの粒径範囲のコークスを焼成してなる焼成体が有効である。さらに該焼成体としては、X線回折法による面間隔 $d_{002}$ が3.40Åを越えると充放電効率が低下するので、 $d_{002}$ が3.40Å以下、好ましくは3.38Å以下のものが好ましい。これら炭素材料に含有させる、上記ベリリウム、ホウ素、アルミニウムおよびケイ素よりなる群から選ばれた元素の量は、5～20重量%が好ましく、5%未満であると十分な効果が得られず、逆に20%を越えるとリチウムを吸蔵放出する部分が減少することから、容量は低下する。炭素材料への上記元素の含有方法は、炭素材料の原料を焼成する

際に、上記元素を含んだ化合物を混合して焼成する方法が好ましく、これによって、炭素質材料の結晶化過程に影響して、生成した炭素材料が高容量化すると考えられる。上記含有元素の含有量は、5～20重量%が好ましく、5%未満であると、十分な効果が得られず、20%を越えると、リチウムを吸蔵放出する部分が減少することから、容量は低下する。さらに、本発明は、前記負極用炭素材料の平均粒径が、3～20 $\mu\text{m}$ であり、特にコークスを焼成してなる焼成体であると効果的である。また、負極活物質が、2種類以上の炭素材料からなる複合活物質である場合も、少なくとも1種類が、上記元素を含有した炭素材料であれば、その効果は現れる。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明で用いる電池の構成について説明する。本発明の電池において用いられる正極活物質は $\text{TiS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{Co}_2\text{S}_3$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{CoO}_2$ 等の遷移金属酸化物、遷移金属カルコゲン化合物及びこれらと $\text{Li}$ との複合体（ $\text{Li}$ 複合酸化物； $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等）などの無機活物質が挙げられるが、本発明では、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 等が効果的である。これらの無機活物質は、そのままでは成型することが困難であるため、結着剤と共に分散して、塗布するのが一般的である。無機活物質以外には、有機物の熱重合物である一次元グラファイト化物、フッ化カーボン、グラファイト、あるいは $10^{-2}\text{S/cm}$ 以上の電気伝導度を有する導電性高分子、具体的にはポリアニリン、ポリピロール、ポリアズレン、ポリフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン、ポリフタロシアニン、ポリ-3-メチルチオフェン、ポリピリジン、ポリジフェニルベンジジン等の高分子及びこれらの誘導体が挙げられる。これらは、無機活物質に比べて成形性、加工性の点で有利ではあるが、活物質の密度が低いと体積エネルギー密度が低く、また、電解液中に電極反応に充分足りるだけの電解質が必要であり、且つ充放電反応に伴い電解液濃度の変化が大きいため、液抵抗等の変化が大きく、スムーズな充放電反応を行なうには、過剰な電解液が必要となるという問題点がある。このことはエネルギー密度を向上させる点で不利となる。このような不具合を解決するため、有機および無機の複合活物質を使用することが考えられる。これらの高分子材料は、電気伝導度の高さが集電能を有し、高分子としての結着能を持ち、更には活物質としても機能する。このような複合正極にもちいる無機活物質は電位平坦性に優れるものが好ましく、具体的には、 $\text{V}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Ni}$ 等の遷移金属の酸化物あるいは前記遷移金属とアルカリ金属との複合酸化物を例示することができ、電解液に安定な電極電位、電圧平坦性、エネルギー密度を考慮すると結晶性バナジウム酸化物が好ましく、特に、五酸化バナジウムが好ましい。その理由は、結晶性五酸化バナジウムの

放電曲線の電位平坦部が、上記導電性高分子のアニオンの挿入、脱離にともなう電極電位に比較的近いところにあることによる。導電性高分子としては、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、ポリジフェニルベンジジンなどのレドックス活性材料をあげることができるが、特に含窒素化合物において顕著な効果がみられる。これらの導電性高分子材料には、導電性もさることながらイオンの拡散性においても高いイオン導電性が要求される。これらのなかでも重量あたりの電気容量が比較的大きく、しかも汎用非水電解液中で、比較的安定に充放電を行うことのできる点でポリピロール、ポリアニリンあるいはこれらの共重合体が好ましい。さらに好ましくはポリアニリンである。

【0006】本発明の電池に用いられる炭素材料の例としては、コークス、ピッチ、合成高分子、天然高分子を2000 $^{\circ}\text{C}$ 以上の温度で還元雰囲気下焼成することにより得られるもの、および天然黒鉛などが挙げられる。これらは、前記請求項1記載の元素を含有し、 $d_{002}$ が3.40 $\text{\AA}$ 以下、好ましくは3.38 $\text{\AA}$ 以下である。中でも、コークスを2500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体が好ましい電極特性を有する。これらの炭素材料は、単独、または2種類以上を混合しても用いることが可能である。混合系で用いる場合には、それぞれの炭素材料の長所を生かしつつ、短所を補うことができる。たとえば、コークスを2500 $^{\circ}\text{C}$ 以上の還元雰囲気下焼成してなる炭素体と天然黒鉛との複合負極を用いると、天然黒鉛の電位平坦性や電流特性のよさを残しつつ、電解液の分解のない負極を作製できる。炭素体のシート化は、前述のように、炭素体と結着剤から湿式抄紙法を用いたり炭素材料に適当な結着剤を混合した塗料から塗布法により作製される。電極はこれを必要に応じて集電体に塗布、接着、圧着等の方法により担持することにより製造することができる。本発明に使用する正負極集電体としては、例えば、ステンレス鋼、金、白金、ニッケル、アルミニウム、モリブデン、チタン等の金属シート、金属箔、金属網、パンチングメタル、エキスパンドメタル、あるいは金属メッキ繊維、金属蒸着線、金属含有合成繊維等からなる網や不織布があげられる。なかでも電気伝導度、化学的、電気化学安定性、経済性、加工性等を考えるとアルミニウムおよびステンレスを用いることが特に好ましい。さらに好ましくは、その軽量性、電気化学的安定性からアルミニウムが好ましい。さらに本発明に使用される正極集電体層、および負極集電体層の表面は粗面化してあることが好ましい。粗面化を施すことにより活物質層の接触面積が大きくなるとともに、密着性も向上し、電池としてのインピーダンスを下げる効果がある。また、塗料溶液を用いての電極作製においては、粗面化処理を施すことにより活物質と集電体の密着性を大きく向上させることができる。粗面化処理としてはエメリー紙による研磨、ブラスト処理、化学的

あるいは電気化学的エッチングがあり、これにより集電体を粗面化することができる。特にステンレス鋼の場合はブラスト処理、アルミニウムの場合はエッチング処理したエッチドアルミニウムが好ましい。アルミニウムはやわらかい金属であるためブラスト処理では効果的な粗面化処理を施すことができなくアルミニウム自体が変形してしまう。これに対してエッチング処理はアルミニウムの変形やその強度を大きく下げることなくミクロのオーダーで表面を効果的に粗面化することが可能であり、アルミニウムの粗面化としては最も好ましい方法である。

【0007】非水電解液は、まず、電解質塩としては、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBr}$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などが挙げられ、特に、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのスルホン酸塩が効果的である。電解質濃度としては、使用する電極、電解液によって異なるが、0.1～10mol/lが好ましい。電解液を構成する溶媒としては、たとえば、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ジメトキシエタンなどのエーテル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシスルホランなどの硫黄化合物、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、メチルイソプロピルカーボネートなどの鎖状炭酸エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネートなどの環状炭酸エステル類などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、また、これらは単独でも、2種類以上を混合して用いても良い。また、本発明では高分子固体電解質を用いる場合にも大きな効果があり、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフッ化ビニリデン、ポリアクリルアミドなどのポリマーマトリクスとして、これらに電解質塩を溶解した複合体、あるいは、さらに溶媒を含有するゲル架橋体、低分子量ポリエチレンオキサイド、クラウンエーテル等のイオン解離基をポリマー主鎖にグラフト化した高分子固体電解質、高分子量重合体に前記電解液を含有させたゲル状高分子固体電解質などが挙げられる。これらの中でも、特にゲル状高分子固体電解質が有効である。本発明の電池においてはセパレーターを使用することもできる。セパレーターとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、且つ、溶液保持に優れたものを使用するのがよい。そのようなセパレーターの例としては、ガラス繊維、フィルター、ポリエステル、テフロン、ポリフロン、ポリプロピレン等の高分子繊維からなる不織布フィルター、ガラス繊維とそれらの高分子繊維を混用した不織布フィルターなどを挙げることができる。

【0008】

【実施例】

実施例1

水酸化ベリリウム7重量部と石油ピッチ系コークス93重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径5.7μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ベリリウム量を検出したところ、5.2重量%であった。これを40重量部、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部、N-メチルピロリドン(NMP)57重量部を混合して、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを、大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μm銅箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。以上のように作製した電極を負極として、対極はLi板として、電解液には、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、充放電試験を行った。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、1.5mAの電流で、0Vになるまで定電流で以降3時間定電圧充電し、1時間の休止後、1.5mAの電流で、電池電圧が0.8Vまで放電し、以下この充放電を繰り返した。この際の、10サイクル目の放電容量密度を表1に示した。

【0009】実施例2

ホウ素10重量部と石油ピッチ系コークス90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径6.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ホウ素量を検出したところ、9.8重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極を作製して、対極はLi板として、電解液には、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

【0010】実施例3

ホウ素25重量部と石油ピッチ系コークス75重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径15.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ホウ素量を検出したところ、19.2重量%であった。これを用いて、実施例2と同様に、電極を作製して評価を行った。

【0011】実施例4

水酸化アルミニウム10重量部とフリュードコークス90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2500℃で焼成して、平均粒径15.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有アルミニウム量を検出したところ、7.5重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極

を作製して、対極はLi板として、電解液には、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

#### 【0012】実施例5

二酸化ケイ素15重量部とフリュードコックス85重量部を混合して、不活性雰囲気下、2500℃で焼成して、平均粒径20.0μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ケイ素量を検出したところ、14.7重量%であった。これを用いて、実施例4と同様にして、電極

#### 【0013】実施例6

水酸化アルミニウム10重量部とメソカーボンマイクロビーズ90重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径11.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有アルミニウム量を検出したところ、9.8重量%であった。これを用いて、実施例1と同様に負極を作製して、対極はLi板として、電解液には、 $\text{LiPF}_6$ のエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5、体積比)溶液2.0mol/lを用いて、実施例1と同様に充放電試験を行った。

#### 【0014】実施例7

二酸化ケイ素5重量部とメソカーボンマイクロビーズ95重量部を混合して、不活性雰囲気下、2800℃で焼成して、平均粒径10.3μmの負極用炭素材料を作製した。これを塩酸で抽出して、ICP発光分光分析法によって、含有ケイ素量を検出したところ、4.7重量%であった。これを用いて、実施例6と同様にして、電極

#### 【0015】実施例8

実施例2で作製した炭素材料20重量部と天然黒鉛20重量部、そして、ポリフッ化ビニリデンPVDF3重量部、N-メチルピロリドン(NMP)57重量部を混合して、ロールミル法にて、不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを、大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μm銅箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの電極を作製した。これを用いて、実施例2と同様な評価を行った。

#### 【0016】実施例9

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)3重量部をN-メチルピロリドン38重量部に溶解して、活物質として $\text{LiCoO}_2$ 50重量部と、導電剤として黒鉛9重量部を加

えて、ホモジナイザーにて、不活性雰囲気下で混合分散して、正極用塗料を調製した。これを大気中にて、ワイヤーバーを用いて、20μmSUS箔上に塗布し、120℃20分間乾燥させ、膜厚60μmの正極を作製した。これと、実施例2で作製した負極を用いて、以下のようにして高分子固体電解質を用いた電池を作製した。すなわち、 $\text{LiPF}_6$ 20重量部、エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(5/5)70重量部を混合し、電解液を調製した。これに、ポリオキシエチレンアクリレート12.8重量部、トリメチロールプロパンアクリレート0.2重量部、ベンゾインイソプロピルエーテル0.02重量部を添加して混合溶解し、光重合性溶液を調製し、上記正極、および負極に、上記光重合性溶液を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体化した。これらを積層して、発電要素部に均一に圧力をかけつつ、三辺を熱封止した後、残りの一辺を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工製HJ-201B充放電測定装置を用いて、15mAの電流で、4.2Vになるまで定電流で以降4時間定電圧充電し、10分の休止後、15mAの電流で、電池電圧が3.0Vまで放電し、以下この充放電を繰り返した。この際の10サイクル目の放電容量を表2に示した。

#### 【0017】比較例1

実施例1において、負極活物質にベリリウムを含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

#### 【0018】比較例2

実施例4において、負極活物質にアルミニウムを含有しないフリュードコークスの2500℃焼成品を用いた以外は同様である。

#### 【0019】比較例3

実施例6において、負極活物質にアルミニウムを含有しないメソカーボンマイクロビーズを用いた以外は同様である。

#### 【0020】比較例4

実施例8において、負極活物質にホウ素を含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

#### 【0021】比較例5

実施例9において、負極活物質にホウ素を含有しない石油ピッチ系コークスの2800℃焼成品を用いた以外は同様である。

#### 【0022】

【表1】

	Be, B, Al, Si 含有量	放電容量密度 (mAh/g)
実施例 1	Be 5.2%	337
実施例 2	B 9.8%	351
実施例 3	B 19.2%	344
実施例 4	Al 7.5%	263
実施例 5	Si 14.7%	252
実施例 6	Al 9.8%	290
実施例 7	Si 4.7%	302
実施例 8	B 9.8%	311
比較例 1	---	221
比較例 2	---	190
比較例 3	---	212
比較例 4	---	240

【表 2】

【発明の効果】高容量な非水電解質二次電池が得られ

た。

	放電容量 (mAh)
実施例 9	48.1
比較例 5	29.2

【0023】

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**